

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-303065

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/02
C09K 11/00
C09K 11/08
C09K 11/64
C09K 11/80
H01J 11/02
H01J 61/46

(21)Application number : 11-147032

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1999

(72)Inventor : SUZUKI HIDEO
OTO AKIHIRO
NABE MASAKAZU
HISAMUNE TAKAYUKI

(54) PHOSPHOR FOR VACUUM ULTRAVIOLET RAY, PHOSPHOR PASTE COMPOSITION AND LUMINESCENT ELEMENT EXCITED BY VACUUM ULTRAVIOLET RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-luminance phosphor which hardly undergoes the decrease in emission luminance in the step of forming a phosphor film by coating the surface of phosphor particles with an Sr compound and/or a Ba compound.

SOLUTION: The Sr compound and/or the Ba compound is preferably a borate or phosphate, and borate compounds including strontium tetraborate (SrB₄O₇) and barium tetraborate (BaB₄O₇) are especially preferable. The compound is applied preferably in such an amount that the total amount of Sr and Ba is 0.005-5 wt.% of the phosphor, still preferably 0.03-2 wt.%. The precipitate of the Sr compound and/or the Ba compound is formed in a slurry containing a phosphor suspended therein and is deposited on the surface of the phosphor to coat it. Thus, a phosphor having a high initial luminance is obtained and the decrease in emission luminance in the step of forming a phosphor film can be made small. When an aluminate phosphor, especially a blue-emitting phosphor (which is strongly required to be improved in decrease in luminance), is coated, the decrease in luminance during baking can be made small.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-303065
(P2000-303065A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/02		C 0 9 K 11/02	Z 4 H 0 0 1
11/00		11/00	B 5 C 0 4 0
11/08		11/08	G 5 C 0 4 3
11/64	CPM	11/64	CPM
11/80	CPM	11/80	CPM

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-147032
(22) 出願日 平成11年4月16日 (1999.4.16)

(71) 出願人 390019976
化成オプトニクス株式会社
神奈川県小田原市成田1060番地
(72) 発明者 鈴木 秀雄
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内
(72) 発明者 大戸 章裕
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内
(72) 発明者 那部 正和
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線用蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び真空紫外線励起発光素子

(57) 【要約】

【課題】 熱処理による発光輝度の低下が少なく、真空紫外線励起発光素子製造時の熱処理工程における発光効率の低下の少ない真空紫外線用蛍光体、蛍光体ペースト及びそれを用いた真空紫外線励起発光素子を提供する。

【解決手段】 真空紫外線励起下で発光する蛍光体の表面をストロンチウム (S r) 及び/又はバリウム (B a) の化合物で被覆した真空紫外線用蛍光体、その蛍光体を用いた蛍光体ペースト組成物及び該蛍光体ペーストで蛍光膜を形成してなる真空紫外線励起発光素子である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ストロンチウム（Sr）の化合物及び／又はバリウム（Ba）の化合物によって蛍光体粒子表面が被覆されていることを特徴とする真空紫外線用蛍光体。

【請求項2】 上記ストロンチウム（Sr）の化合物及び／またはバリウム（Ba）の化合物の被覆量がストロンチウム（Sr）及び／又はバリウム（Ba）の総量として上記蛍光体に対して0.005～5重量%であることを特徴とする請求項1に記載の真空紫外線用蛍光体。

【請求項3】 上記ストロンチウム（Sr）の化合物及び／又はバリウム（Ba）の化合物の被覆量がストロンチウム（Sr）及び／またはバリウム（Ba）の総量として上記蛍光体に対して0.03～2重量%であることを特徴とする請求項2に記載の真空紫外線用蛍光体。

【請求項4】 上記ストロンチウム（Sr）の化合物及び／又はバリウム（Ba）の化合物がストロンチウム（Sr）及び／又はバリウム（Ba）の磷酸塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の真空紫外線用蛍光体。

【請求項5】 上記ストロンチウム（Sr）の化合物及び／又はバリウム（Ba）の化合物がストロンチウム（Sr）及び／又はバリウム（Ba）の硫酸塩であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の真空紫外線用蛍光体。

【請求項6】 上記蛍光体がアルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の真空紫外線用蛍光体。

【請求項7】 蛍光体をバインダー樹脂中に分散させる蛍光体ペースト組成物において、前記蛍光体が請求項1～6のいずれか一項に記載の真空紫外線用蛍光体からなることを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

【請求項8】 真空外囲器内に蛍光膜を形成し、希ガスを封入してなる真空紫外線励起発光素子において、前記蛍光膜が請求項1～6のいずれか一項に記載の真空紫外線用蛍光体からなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル（PDP）、希ガス放電ランプ等を使用される真空紫外線照射で励起されて発光する蛍光体、その蛍光体を含有する蛍光体ペースト組成物及びその蛍光体ペースト組成物を用いて形成した蛍光膜を備えた真空紫外線励起発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガラスなどの真空外囲器に封入された、Ar、Xe、He等の希ガスの放電によって放射される真空紫外線（VUV）によりその真空外囲器内の蛍光体を励起して発光させる真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われている。

【0003】真空紫外線励起発光素子の1つの例としてイメージスキャナーの読みとり光源等に使われる細管ランプがある。これは、ガラス細管内にHe-Xe、Ne-Xe等の希ガスが封入されており、細管の内面には、蛍光体からなる蛍光膜が形成されていて、例えば細管の両端に設けられた電極を通して電気エネルギーを印加すると、ガラス細管内で希ガス放電が起こり、VUVが放射され、このVUVによりガラス細管内の蛍光膜が励起されて可視光を発する。蛍光膜用の蛍光体としては、VUVで励起されると高効率に発光する赤、青、緑の単色のものとこれら3色蛍光体を混合したものがある。

【0004】真空紫外線励起発光素子の他の例にPDPがある。PDPはVUVによって発光する発光色の異なる3色の細管ランプを小さくし、この3色の細管ランプを一定の配列でマトリックス状に多数並べた物と考えることが出来る。つまり、狭い放電空間を有する真空外囲器（セル）がマトリックス状に配置されたものである。各セルには電極と真空紫外線用蛍光体からなる蛍光膜が設けられると共に、各セル内にはそれぞれHe-Xe、Ne-Xe等の希ガスが封入されている。これら各セルの電極からそれぞれ電気エネルギーを印加すると、セル内に希ガス放電が起こり、VUVが放射されて、このVUVによりセル内部の蛍光膜の蛍光体が励起されて可視光を発する。それぞれ赤、青、緑に発光する蛍光膜を有するセルをマトリックス状に配置することにより、これらの発光の組み合わせによって画像が表示され、フルカラーの画像表示を行うことが出来る。

【0005】これら細管ランプやPDPなどの真空紫外線励起発光素子の蛍光膜は、真空紫外線用蛍光体を有機溶媒を含むバインダー樹脂中に分散させて製造した蛍光体ペースト組成物を、塗布し、乾燥した後、これをベーキングして形成する方法が主として採用されている。

【0006】即ち、細管ランプでは、一般に発光が単色なので、その蛍光膜を形成するには蛍光体ペースト組成物をガラス細管の内壁にベタ塗布し、乾燥してからベーキングすることによってガラス管の内面に蛍光膜を形成する。一方、カラーPDPの場合は、3色蛍光体層を一定のパターンに配列した蛍光面を形成する必要がある。このパターン形成のため、3色の蛍光体ペースト組成物をスクリーン印刷等の方法を用いて基板上にパターン塗布し、乾燥するスクリーン印刷法や、基板上の全面に感光性樹脂を用いた感光性蛍光体ペーストを塗布するか蛍光体を含有させた感光性フィルムを貼付した後、その上から所定のパターンに光照射することによって一定パターンの蛍光膜を形成するフォトリソ法等の方法で蛍光膜が形成されている。これら何れの方法においても、蛍光膜形成の過程においてバインダー樹脂などの有機成分を除去し、基板上に蛍光膜を固定するために最終工程においてベーキング工程が必要である。このベーキング工程では通常400～600℃の温度でベーキングされる

が、このベーキング工程において蛍光膜中の蛍光体の発光輝度が低下し、いわゆる輝度劣化するという問題が生じていた。

【0007】このような真空紫外線励起発光素子の製造工程中での輝度劣化は、蛍光膜として使用される蛍光体の種類によってもその程度が異なるが、特に青色発光の真空紫外線用蛍光体として使用されている、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ や $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, Mn などのEuやMn等を付活剤としたアルカリ土類のアルミン酸塩蛍光体の劣化の程度が大きく、得られた真空紫外線励起発光素子の青色発光あるいはこれを3色混合蛍光体の青色発光成分として用いた素子の白色発光輝度が低いものとなっていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、PDP、希ガス放電ランプ等の真空紫外線励起発光素子の蛍光膜の成膜工程における発光輝度の低下が少なく、高輝度の真空紫外線用蛍光体、蛍光体ペースト組成物及びこれを用いた紫外線励起発光素子を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために、真空紫外線励起により発光する蛍光体の表面を種々の物質で被覆して特にベーキング時における輝度低下の防止効果を鋭意検討した結果、蛍光体の表面に特定のアルカリ土類金属化合物を被覆することにより真空紫外線励起発光素子の製造工程、特に蛍光膜製造工程における輝度低下を抑制できることを見出し、本発明の高輝度で輝度劣化の少ない真空紫外線用蛍光体、蛍光体ペースト組成物及び真空紫外線励起発光素子を完成した。

【0010】即ち、本発明の構成は次の通りである。

(1) スترونチウム(Sr)の化合物及び/又はバリウム(Ba)の化合物によって蛍光体粒子表面が被覆されていることを特徴とする真空紫外線用蛍光体。

(2) 上記ストロンチウム(Sr)の化合物及び/またはバリウム(Ba)の化合物の被覆量がストロンチウム(Sr)及び/又はバリウム(Ba)の総量として上記蛍光体に対して0.005～5重量%であることを特徴とする上記(1)に記載の真空紫外線用蛍光体。

(3) 上記ストロンチウム(Sr)の化合物及び/又はバリウム(Ba)の化合物の被覆量がストロンチウム

(Sr)及び/またはバリウム(Ba)の総量として上記蛍光体に対して0.03～2重量%であることを特徴とする上記(2)に記載の真空紫外線用蛍光体。

【0011】(4) 上記ストロンチウム(Sr)の化合物及び/又はバリウム(Ba)の化合物がストロンチウム(Sr)及び/又はバリウム(Ba)の磷酸塩であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の真空紫外線用蛍光体。

(5) 上記ストロンチウム(Sr)の化合物及び/又はバリウム(Ba)の化合物がストロンチウム(Sr)及び/又はバリウム(Ba)の硼酸塩であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の真空紫外線用蛍光体。

(6) 上記蛍光体がアルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の真空紫外線用蛍光体。

【0012】(7) 蛍光体をバインダー樹脂中に分散させてなる蛍光体ペースト組成物において、前記蛍光体が上記(1)～(6)のいずれかに記載の真空紫外線用蛍光体からなることを特徴とする蛍光体ペースト組成物。

(8) 真空外囲器内に蛍光膜を形成し、希ガスを封入してなる真空紫外線励起発光素子において、前記蛍光膜が上記(1)～(6)のいずれかに記載の真空紫外線用蛍光体からなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明を更に詳細に説明する。本発明の真空紫外線用蛍光体は例えば下記のようないくつかの方法によって製造することが出来る。

【0014】a) Sr及び/又はBaの塩化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の、Sr及び/又はBaの化合物を水や希酸中に溶解させた、所定量の Sr^{2+} 及び/又は Ba^{2+} を含む溶液中に200nm以下のVUVを照射すると高輝度に発光する蛍光体(真空紫外線用蛍光体)を添加して十分に攪拌、混合し、このスラリーを脱水後100～200℃で乾燥するか該スラリーを蒸発乾固することによって蛍光体粒子の表面にSr及び/又はBaの化合物を被覆する方法。

【0015】この場合、蛍光体を水中に懸濁させて蛍光体スラリーを調製し、この中に別途調製した Sr^{2+} および/又は Ba^{2+} を含む溶液を添加して混合してもよいし、蛍光体スラリー中に直接所定量のSr及び/又はBaの化合物を添加し混合、脱水しても良い。

【0016】b) 真空紫外線用蛍光体を水中に懸濁させて蛍光体スラリーを調製し、このスラリー中に、上記a)の方法で製造する際に用いると同様のSr及び/又はBaの化合物を別途溶解しておくか、直接蛍光体スラリー中に添加して、蛍光体スラリー中に所定量の Sr^{2+} 及び/又は Ba^{2+} を含有する蛍光体スラリーを調製しておき、更にこの中に例えば、硼酸、硼酸钠、リン酸ナトリウム、タングステン酸アンモニウム、硫酸等の、 Sr^{2+} や Ba^{2+} と反応して不溶性のSrやBaの硼酸塩、磷酸塩、タングステン酸塩、硫酸塩等の沈殿を生成し得る化合物をスラリー中に添加し、攪拌して蛍光体スラリー中でSr及び/又はBaの化合物の沈殿を生成させ、そのまま蛍光体表面に沈積させた状態で脱水後、100～200℃で乾燥することによって蛍光体表面に所定量のSr及び/又はBaの化合物を被

覆する方法。

【0017】c) 真空紫外線用蛍光体と所定量の磷酸バリウム、四硼酸バリウム、硝酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどのSr及び/又はBaの化合物を機械的に混合した後、この混合物をほぼ300~600℃の温度範囲で焼成することによってSr及び/又はBaの化合物を蛍光体表面に被覆する方法。

【0018】被覆させるSr及び/又はBaの化合物にもよるが、上記a)~c)の各製造方法の中でも蛍光体を懸濁させたスラリー中において、Sr及び/又はBaの化合物の沈殿を生成させ、そのままスラリー中の蛍光体表面にSr及び/又はBaの化合物を沈積させて被覆する、上記b)による製造方法が、蛍光体初輝度(ベーキング前における発光輝度)が高く、真空紫外線励起発光素子の蛍光膜形成工程中における蛍光体の発光輝度低下を低減できる。

【0019】本発明の真空紫外線用蛍光体において、蛍光体の表面に被覆させるSr及び/又はBaの化合物としては、Sr及び/又はBaの硼酸塩、磷酸塩、珪酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等をはじめとするSr及び/又はBaの化合物であれば特に制限はないが、これらの化合物の中でも特に、 $Sr_3(BO_3)_2$ 、 $Sr(BO_2)_2$ 、 $Sr_2B_2O_5$ 、 SrB_4O_7 、 $Ba_3(BO_3)_2$ 、 $Ba(BO_2)_2$ 、 $Ba_2B_2O_5$ 、 BaB_4O_7 等のSr及び/又はBaの硼酸塩化合物、 Sr_2SiO_4 、 Sr_2SiO_3 、 Ba_2SiO_4 、 Ba_2SiO_3 、 $BaSi_2O_5$ 等をはじめとする、一般式、 $M_xSi_yO_{x+2y}$ (但し、MはSr及びBaの中の少なくとも1つであり、x及びyはそれぞれ $0 < x$ 及び $1 < y$ の実数である)で表されるSr及び/又はBaの珪酸塩化合物、 $Sr_3(PO_4)_2$ 、 $SrHPO_4$ 、 $Sr(H_2PO_4)_2$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 、 $BaHPO_4$ 、 $Ba(H_2PO_4)_2$ 等のSr及び/又はBaの磷酸塩化合物が推奨され、その中でもより好ましくは、四硼酸ストロンチウム(SrB_4O_7)、四硼酸バリウム(BaB_4O_7)をはじめとするSr及び/又はBaの硼酸塩化合物を用いるのが特に好ましい。これら本発明の真空紫外線用蛍光体の製造方法としては、蛍光体表面を被覆するSr及び/又はBaの化合物が、蛍光体スラリーに溶解し得るかどうかによって、適宜上記a)~c)の方法を採用することにより蛍光体表面に被覆させる。

【0020】蛍光体表面へのSr及び/又はBaの化合物の被覆量は、その化合物中のSr及び/又はBa元素の量に換算して蛍光体に対して0.005より少ないと得られる蛍光体の成膜工程でのベーキングにおける発光輝度低下の改善がほとんど認められず、一方、5重量%より多いと得られる真空紫外線用蛍光体の初輝度の低下が顕著となるため共に好ましくない。従って、蛍光体表面へのSr及び/又はBaの化合物の被覆量は、

その化合物中のSr及び/又はBaの総重量に換算して蛍光体に対して0.005~5重量%とするのが好ましく、特に、0.03~2重量%とするのがより好ましい。

【0021】また、本発明の真空紫外線用蛍光体に用いられる蛍光体としては、200nm以下の真空紫外線を照射すると高輝度に発光し得る蛍光体であれば特に制限はなく、例えば、赤色発光蛍光体である、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、緑色発光蛍光体である、 $LaPO_4:Ce$ 、 Tb 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3:Eu, Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、青色発光蛍光体である、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ 、一般式 $(M^{1}_{1-x}Eu_x)O \cdot a(M^{2}_{1-y}, Mn_y)O \cdot (5.5-0.5a)Al_2O_3$ (但し、式中 M^1 は、Ba, SrおよびCaから成る群より選択される少なくとも1種の元素を表し、 M^2 はMg及び/又はZnを表し、aは、 $0 < a \leq 2$ の実数を表し、xおよびyはそれぞれ $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ の実数を表す)等が使用されるが、これらの中でも $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ 、一般式 $(M^{1}_{1-x}Eu_x)O \cdot a(M^{2}_{1-y}, Mn_y)O \cdot (5.5-0.5a)Al_2O_3$ などのアルミン酸塩蛍光体、特に輝度劣化の改善要望の強い青色発光の $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ に代表されるアルミン酸塩蛍光体表面にSr及び/又はBaの化合物を被覆した蛍光体を用いた場合、蛍光体ペースト組成物のベーキングによる輝度低下を少なくすることができ、ベーキング後の輝度が同一条件でベーキングされた従来の蛍光体に比べてより高輝度となるため、より効果的である。

【0022】一方、本発明の蛍光体ペースト組成物を製造するには、上述のようにして製造された本発明の真空紫外線用蛍光体を結合剤樹脂中に分散させ、これに有機溶剤を加えて十分に混練し、所望の粘度に調整することによって製造することが出来る。この時に用いられる結合剤樹脂としては、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリスチレンオキシド、ニトロセルロース等の樹脂を用い、また、有機溶剤としては、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオール、酢酸ブチル、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの溶剤が用いられる。

【0023】本発明の蛍光体ペースト組成物の真空紫外線励起用蛍光体の配合量は、5~80重量%、好ましくは20~60重量%の範囲が適当である。また、結合剤中における結合剤樹脂の配合量は、2~90重量%、好ましくは5~40重量%の範囲が適当である。更に、結合剤中における溶剤の添加量は10~98重量%、好ま

しくは60~95重量%の範囲が適当である。結合剤中には結合剤樹脂と溶剤の他、可塑剤や安定剤などを適宜添加してもよい。

【0024】また、本発明の真空紫外線励起発光素子は、蛍光膜を形成するための蛍光体ペースト組成物として本発明の蛍光体ペースト組成物を用いる以外は従来の真空紫外線励起発光素子と同様にして製造することが出来る。例えば、細管ランプの場合であれば、本発明の蛍光体ペースト組成物を例えば4~12mmのガラス管内に塗布し、100~200℃で乾燥した後、400~800℃で5~30分間焼成し、そのガラス両端にニッケルの電極を取り付け、管内を排気したのち、Ne98%-Xe2%の混合ガス、又はHe98%-Xe2%の混合ガス等の希ガスをおよそ50torrの内気圧となるように封入することによって製造される。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

【実施例1】100gの(Ba, Eu)MgAl₁₁O₁₇蛍光体を水の入った容器に投入して蛍光体スラリーを調製し、この蛍光体スラリー中に別途調製された0.38gの四硼酸ナトリウム(Na₂B₄O₇・10H₂O)を含有する溶液を添加して全体を約300mlの溶液とし、その中に別途調製された0.26gの硝酸バリウム{Ba(NO₃)₂}を含有する溶液を滴下し、15分間攪拌し充分に混合した後、脱水、乾燥することにより、硼酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0026】【実施例2】0.38gのNa₂B₄O₇・10H₂Oを含有する溶液に代えて、3.8gのNa₂B₄O₇・10H₂Oを含有する溶液を用い、また、0.26gのBa(NO₃)₂を含有する溶液に代えて、2.6gのBa(NO₃)₂を含有する溶液を用いた以外は実施例1と同様にして硼酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0027】【実施例3】100gの(Ba, Eu)MgAl₁₁O₁₇蛍光体を水の入った容器に投入して蛍光体スラリーを調製し、この蛍光体スラリー中に別途調製されたコロイド状のSiO₂溶液(SiO₂含有量20重量%)を2.0g添加し、て全体を約300mlの溶液とし、その中に別途調製された0.53gの酢酸バリウム{Ba(CH₃COO)₂・H₂O}を含有する溶液を滴下し、15分間攪拌して充分に混合した後、脱水、乾燥することにより、珪酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0028】【実施例4】2.0gのコロイド状のSiO₂溶液(SiO₂含有量)に代えて3.9gのコロイド状のSiO₂溶液(SiO₂含有量)を用い、また、0.53gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液に代えて3.6gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液を用いた以外は実施例3と同様にし

て珪酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を用いた。

【0029】【実施例5】100gの(Ba, Eu)MgAl₁₁O₁₇蛍光体を水の入った容器に投入して蛍光体スラリーを調製し、この蛍光体スラリーを攪拌しながらこの中に別途調製された0.063gのNa₃PO₄・12H₂Oを含有する溶液を添加して全体を約300mlの溶液とし、その中に別途調製された0.068gの酢酸バリウム{Ba(CH₃COO)₂・H₂O}を含有する溶液を滴下し、15分間攪拌し充分に混合した後、脱水、乾燥することにより、磷酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0030】【実施例6】0.063gのNa₃PO₄・12H₂Oを含有する溶液に代えて、1.3gのNa₃PO₄・12H₂Oを含有する溶液を用い、また、0.068gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液に代えて1.4gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液を用いた以外は実施例5と同様にして磷酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0031】【実施例7】0.063gのNa₃PO₄・12H₂Oを含有する溶液に代えて、2.5gのNa₃PO₄・12H₂Oを含有する溶液を用い、また、0.068gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液に代えて2.7gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液を用いた以外は実施例5と同様にして磷酸バリウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0032】【実施例8】0.38gのNa₂B₄O₇・H₂Oを含有する溶液に代えて、0.19gのNa₂B₄O₇・10H₂Oを含有する溶液を用い、また、0.26gのBa(NO₃)₂を含有する溶液に代えて、0.1gの硝酸ストロンチウム{Sr(NO₃)₂}を含有する溶液を用いた以外は実施例1と同様にして硝酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用本発明を製造した。

【0033】【実施例9】0.38gのNa₂B₄O₇・10H₂Oを含有する溶液に代えて、1.9gのNa₂B₄O₇・10H₂Oを含有する溶液を用い、0.26gのBa(NO₃)₂を含有する溶液に代えて、1.1gの硝酸ストロンチウム{Sr(NO₃)₂}を含有する溶液を用いた以外は実施例1と同様にして硝酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用本発明を製造した。

【0034】【実施例10】2.0gのコロイド状のSiO₂溶液(SiO₂含有量20重量%)に代えて3.9gのコロイド状のSiO₂溶液(SiO₂含有量20重量%)を用い、0.53gのBa(CH₃COO)₂・H₂Oを含有する溶液に代えて4.3gの硝酸ストロンチウム{Sr(NO₃)₂}を含有する溶液を用いた

以外は実施例3と同様にして、珪酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0035】〔実施例11〕0.063gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液に代えて0.034gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液を用い、0.068gの $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に代えて0.028gの $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含有する溶液を用いた以外は実施例5と同様にして、磷酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0036】〔実施例12〕0.063gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液に代えて0.84gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液を用い、0.068gの $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に代えて0.7gの $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含有する溶液を用いた以外は実施例5と同様にして、磷酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0037】〔実施例13〕0.063gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液に代えて3.4gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液を用い、0.068gの $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に代えて2.8gの $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を含有する溶液を用いた以外は実施例5と同様にして、磷酸ストロンチウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0038】〔比較例1〕比較のために、実施例1～13の蛍光体を製造するために用いた、表面にSr及び／またはBaの化合物が何ら被覆されていない(Ba, Eu) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体そのものを比較例1の真空紫外線用蛍光体として別途用意した。

【0039】〔比較例2〕100gの(Ba, Eu) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の水スラリー中に、25gのコロイド状の SiO_2 溶液(SiO_2 含有量20重量%)を添加し、この溶液を15分間攪拌し、蒸発乾燥することにより、酸化珪素が表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0040】〔比較例3〕0.063gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液に代えて、1.2gの $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液を用い、また、0.068gの $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を含有する溶液に代えて、1.1gの硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を含有する溶液を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、磷酸カルシウムが蛍光体表面に被覆された真空紫外線用蛍光体を製造した。

【0041】〔実施例14〕実施例1で製造した真空紫外線用蛍光体を30g秤取し、これにエチルセルロースの樹脂を25gとブチルカルビトール10g及びブチルカルビトールアセテート53gを混合して、十分に混練りすることにより蛍光体ペースト組成物を製造した。

【0042】〔実施例15～26〕実施例14で使した実施例1の真空紫外線用蛍光体に代えて、それぞれ実

施例2～13の真空紫外線用蛍光体を用いる以外は実施例14と同様にして、実施例15～26の蛍光体ペースト組成物を製造した。

【0043】〔比較例4～6〕実施例1の真空紫外線用蛍光体に代えて、それぞれ比較例1～3の真空紫外線用蛍光体を用いる以外は実施例14と同様にして、比較例4～6の蛍光体ペーストを作製した。

【0044】〔実施例27〕実施例4の真空紫外線用蛍光体を30g秤量し、これにニトロセルロースの樹脂を25gと酢酸ブチル45gを混合し混練りして蛍光体ペーストを作製した。この蛍光体ペーストを外径4mmのガラス管内に塗布し、120℃で60分乾燥した後600℃で10分間焼成し、蛍光体塗布管を得た。得られた蛍光体塗布管の両端にニッケルの電極を付け、管内を真空に排気した後、Ne98%—Xe2%のガスを50 Torr封入し、真空紫外線励起発光素子を得た。得られた真空紫外線励起発光素子に交流電圧を印加して発光させ、真空紫外線励起発光素子の管の中心部の輝度/yを測定した。

【0045】〔比較例7〕実施例4の真空紫外線用蛍光体に換えて、比較例1の真空紫外線用蛍光体を用いる以外は実施例27と同様にして、比較例7の真空紫外線励起発光素子を得た。得られた真空紫外線励起発光素子を、実施例27の場合と同様にして発光させ、真空紫外線励起発光素子の管の中心部の発光効率(輝度/y)を測定した。次いで、上記各実施例、比較例の真空紫外線励起蛍光体及び蛍光体ペーストについて下記の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0046】＜蛍光体表面の被覆物の定量＞各真空紫外線用蛍光体の表面被覆物中のSr及び／またはBaの化合物の定量は、鉍酸を含む溶液中に蛍光体を浸漬して攪拌し、その蛍光体表面に付着している被覆物を溶解、剥離し、これと同様の処理を施した被覆物を有しない比較例1の(Ba, Eu) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の分析値を参照試料として、ICP(誘導結合高周波プラズマ)分析装置を用いて定量した。表1において被覆量

(②)は、上記方法で求められた、被覆物中に含有されていた金属(各実施例ではSr及び／またはBa、比較例3ではCa)の蛍光体に対する重量百分率(Wt.%)である。

【0047】＜輝度劣化の評価＞本発明の真空紫外線用蛍光体のベーキング工程での輝度劣化の程度を評価するため、各試料に146nmの真空紫外線を照射し、その時の発光効率並びに発光色度を測定することによってベーキング前後における発光効率を求めてその比較を行った。

【0048】本実施例では、各試料は全て青色発光を呈する(Ba, Eu) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体もしくはこの蛍光体からなる塗膜であり、青色発光蛍光体の輝度は、色度のy値に比例して大きく変わるので、簡易的に

相対発光効率を表している、輝度を y 値で割った値（輝度/ y ）を用いた方が適切であるところから、本評価においても各試料の発光輝度を色度の y 値で除した値（輝度/ y ）を各試料の発光効率とし、この値（輝度/ y ）の相対値比で各蛍光体の輝度劣化の程度を評価した。

【0049】また、それぞれの真空紫外線用蛍光体からなる蛍光体ペースト組成物をガラス板上に0.5mmの厚さで塗布して塗膜を形成し、この塗膜を100℃で60分間乾燥してから、更に500℃で30分間ベーキングした後に於ける、この塗膜の発光効率を求めてこれを各蛍光体のベーキング後の発光効率とした。

【0050】表1において、各真空紫外線用蛍光体の発光効率(③)及びベーキング後の発光効率(④)はそれ

ぞれ、その蛍光体がベーキングされる前の発光効率及びその蛍光体からなるペーストにより塗膜を形成してこれをベーキングした後の発光効率を表す。また、輝度維持率(④/③)及び輝度改善率(⑤)はそれぞれ、その蛍光体のベーキング前の発光効率に対するベーキング後の発光効率及び各蛍光体のベーキング後における比較例1の蛍光体に対するそれぞれのそれぞれの蛍光体の発光効率の相対比である。

【0051】なお、各試料の発光効率は全て、ベーキング前における比較例1の蛍光体の値を100とした時の相対値で示した。

【0052】

【表1】

実施例 (比較例)	被覆化合物 (①)	被覆量 (Wt.%) (②)	発光効率 (輝度/ y 値)		輝度維持 率(%) (④/③)	輝度改善 比 (⑤)
			蛍光体 (③)	ベーキング 後(④)		
実施例 1	硼酸バリウム	0.11	100	66	66	1.14
実施例 2	硼酸バリウム	1.10	94	64	68	1.10
実施例 3	珪酸バリウム	0.24	99	66	67	1.14
実施例 4	珪酸バリウム	1.50	93	62	67	1.07
実施例 5	燐酸バリウム	0.026	100	68	68	1.17
実施例 6	燐酸バリウム	0.64	94	67	71	1.16
実施例 7	燐酸バリウム	1.20	84	62	74	1.07
実施例 8	硼酸ストロンチウム	0.035	99	68	67	1.14
実施例 9	硼酸ストロンチウム	0.38	98	69	70	1.19
実施例10	珪酸ストロンチウム	1.50	93	62	67	1.07
実施例11	燐酸ストロンチウム	0.008	102	62	61	1.07
実施例12	燐酸ストロンチウム	0.243	102	72	71	1.24
実施例13	燐酸ストロンチウム	1.0	84	65	77	1.12
比較例 1	-	-	100	58	58	1.00
比較例 2	珪酸	0.48※	94	47	50	0.81
比較例 3	燐酸カルシウム	0.19	92	58	63	1.00

※ SiO₂として

【0053】表1からわかるように、Ba及び/又はSrの化合物が被覆された本発明の真空紫外線用蛍光体（実施例1～13）は、表面に何ら被覆されていない蛍光体（比較例1）やBa及び/又はSrの化合物以外の化合物が表面に被覆された蛍光体（比較例2、3）に比べ、これをペースト化し、ベーキング処理を施した後の発光効率(④)が高く、輝度維持率(④/③)がいずれも良好であることがわかる。

【0054】なお、表1には記載しなかったが、ペースト化しないで各真空紫外線用蛍光体を粉末状態でベーキ

ングした場合も、Ba及び/又はSrの化合物により表面を被覆処理された本発明の(Ba, Eu)MgAl₁₀O₁₇蛍光体は、比較例1の、Ba及び/又はSrの化合物が被覆処理されていない(Ba, Eu)MgAl₁₀O₁₇蛍光体と比べて、全て発光効率(輝度/ y 値)は高く、比較例1の蛍光体と比べてベーキング処理による発光効率の低下が少なかった。

【0055】また、実施例27の真空紫外線励起発光素子と比較例7の真空紫外線励起発光素子についてその発光効率(輝度/ y 値)を測定し比較したところ、比較例

7の真空紫外線励起発光素子の（輝度／y値）を100%とした時、実施例27の真空紫外線励起発光素子の（輝度／y値）は115%であり、実施例27の本発明の真空紫外線励起発光素子の方が、比較例7の真空紫外線励起発光素子よりも発光効率（輝度／y値）が高かった。

【0056】

【発明の効果】本発明の真空紫外線用蛍光体及び蛍光体ペースト組成物は上記構成としたので、ベーキングによる発光効率の低下が少なく、輝度維持率が高いため、これを用いて製造された真空紫外線励起発光素子も、製造工程中における輝度低下が少なく、発光効率が著しく改善される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード' (参考)

H 0 1 J 11/02
61/46

H 0 1 J 11/02
61/46

B

(72)発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内

Fターム(参考) 4H001 CA01 CC12 XA08 XA12 XA13
XA56 YA63
5C040 GG07 GG08 KA03 KB06 KB28
MA03 MA10
5C043 AA02 AA07 BB09 EA16 EB01
EB07 EC08